

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

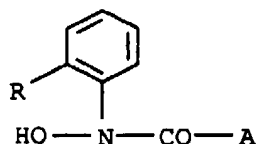
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 591 699 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(21) Anmeldenummer: **93114541.1**(51) Int. Cl.⁵: **C07D 213/82, C07D 277/56,
A01N 43/40, A01N 43/78**(22) Anmeldetag: **10.09.93**(30) Priorität: **21.09.92 DE 4231518**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.04.94 Patentblatt 94/15(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT
SE**(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)**(72) Erfinder: **Elcken, Karl, Dr.****Am Huettenwingert 12****D-6706 Wachenheim(DE)**Erfinder: **Ammermann, Eberhard, Dr.****Von-Gagern-Strasse 2****D-6148 Heppenheim(DE)**Erfinder: **Lorenz, Gisela, Dr.****Erlenweg 13****D-6730 Neustadt(DE)**(54) **N-Hydroxy-N-phenylcarbonsäureamide, Verfahren zu ihrer Herstellung und sie enthaltende Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen.**

(57) 1. N-Hydroxy-N-phenylcarbonsäureamide der Formel I

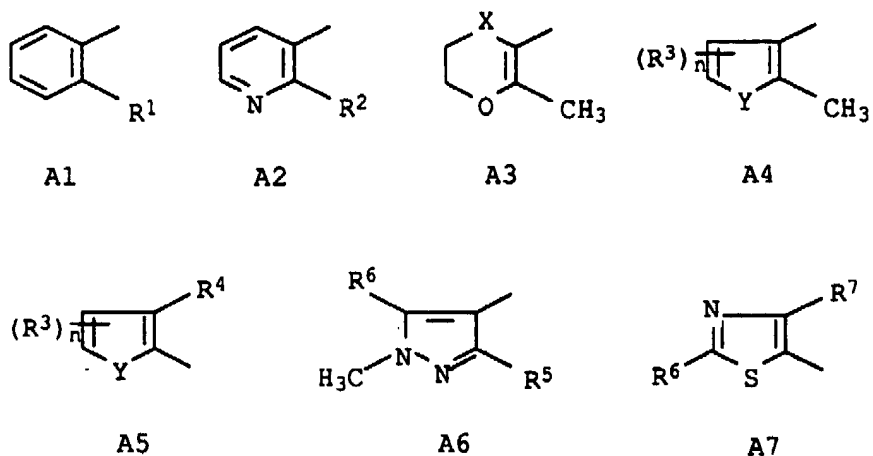


I

in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

- R ggf. subst. Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkynyl, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy oder Phenyl;
A einer der Reste A1 bis A7

EP 0 591 699 A1

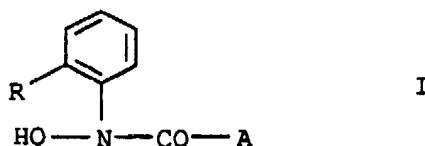


mit

X	-CH ₂ -, -S-, -SO- oder -SO ₂ -;
Y	-O- oder -S-;
R ¹ , R ² , R ⁴ , R ₅ und R ⁷	Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl;
R ³ und R ⁶	Wasserstoff, Halogen oder Alkyl;
n	1 oder 2;

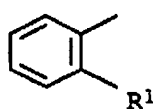
Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie sie enthaltende Mittel und deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

Die vorliegende Erfindung betrifft N-Hydroxy-N-phenylcarbonsäureamide der Formel I

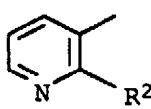


10 in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

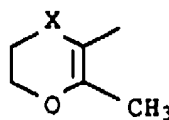
R C₂-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können; C₃-C₇-Cycloalkyl, C₄-C₇-Cycloalkenyl, C₃-C₇-Cycloalkyloxy oder C₄-C₇-Cycloalkenyloxy, wobei diese Ringe ein bis 3 C₁-C₄-Alkylgruppen tragen können; Phenyl, welches ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio; ein cyclischer Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7:



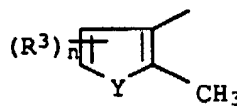
A1



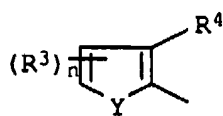
A2



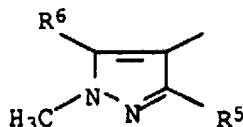
A3



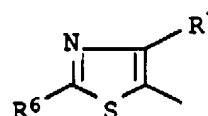
A4



A5



A6



A7

in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

X -CH₂-, -S-, -SO- oder -SO₂-;

Y -O- oder -S-;

R¹, R², R⁴, R₅ und R⁷ Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;

R³ und R⁶ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R³ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel und Verfahren zu deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen, insbesondere von Botrytis.

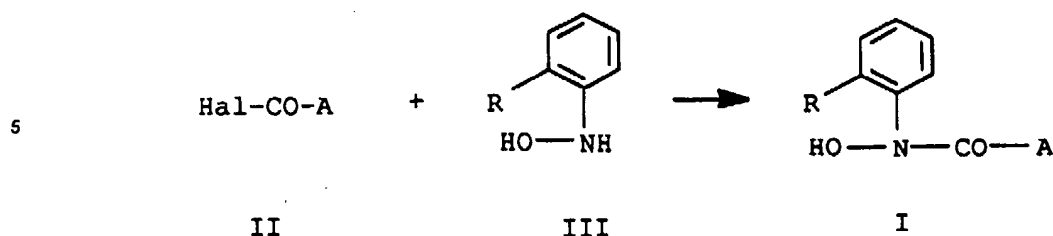
Aus der Literatur ist 2-Chlornicotinsäure-2-chloranilid als fungizider Wirkstoff bekannt (DE-A 24 17 216).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren neue fungizid wirksame Verbindungen mit verbessertem Wirkungsspektrum.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen I gefunden.

Außerdem wurden Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel und Verfahren zu deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen gefunden.

Ma erhält die Verbindungen I im allgemeinen dadurch, daß man ein Carbonsäurehalogenid der Formel II in an sich bekannter Weise (z.B. J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd Ed., 382 f, McGraw-Hill, 1977) in Gegenwart einer Base mit einem N-Hydroxyanilin der Formel III umsetzt.



Der Rest Hal in der Formel II steht für ein Halogenatom wie Chlor, Brom und Jod, insbesondere Chlor oder Brom.

Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von -20 °C bis 100 °C, vorzugsweise -10 °C bis 50 °C.

Geeignete Lösungsmittel sind:

Aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol sowie Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid, besonders bevorzugt Toluol, Xylol und Tetrahydrofuran.

Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhalogenide wie Lithiumhalogenid, Natriumhalogenid, Kaliumhalogenid und Calciumhalogenid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid, Alkalimetallamide wie Lithiumamid, Natriumamid und Kaliumamid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie Lithiumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat, und metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkyle wie Methyllithium, Butyllithium und Phenyllithium, Alkylmagnesiumhalogenide wie Methylmagnesiumchlorid sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Kaliumethanolat, Kalium-tert.-Butanolat und Dimethoxymagnesium außerdem organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Triisopropylethylamin und N-Methylpiperidin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine in Betracht.

Besonders bevorzugt werden Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Triethylamin und Pyridin.

Die Basen werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen bezogen auf die Verbindung II eingesetzt. Sie können aber auch in einem Überschuß von 5 mol-% bis 30 mol-%, vorzugsweise 5 mol-% bis 10 mol-%, oder - im Falle der Verwendung von tertiären Aminen - gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, II in einem Überschuß von 1 mol-% bis 20 mol-%, vorzugsweise 1 mol-% bis 10 mol-%, bezogen auf III einzusetzen.

Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Ausgangsstoffe der Formel II und III sind in der Literatur bekannt (Houben Weyl, Methoden der org. Chemie, Bd. 10/1, S. 1138-1148) oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

Im Hinblick auf ihre Verwendung in fungiziden Mitteln kommen Verbindungen der Formel I in Betracht, in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R C₂-C₁₂-Alkyl wie Ethyl und geradkettiges oder verzweigtes Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl, besonders geradkettiges oder verzweigtes C₃-C₁₀-Alkyl wie Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-3-methylpropyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, 1-Methylheptyl, 2-Methylheptyl, 1-Ethylhexyl, 2-Ethylhexyl, 1-

Propylpentyl, 2-Propylpentyl, Nonyl, 1-Methyloctyl, 2-Methyloctyl, 1-Ethylheptyl, 2-Ethylheptyl, 1-Propylhexyl, 2-Propylhexyl, Decyl, 1-Methylnonyl, 2-Methylnonyl, 1-Ethylloctyl, 2-Ethylloctyl, 1-Propylheptyl und 2-Propylheptyl, insbesondere Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, Hexyl, Heptyl und 1-Methylheptyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;

C₂-C₁₂-Alkoxy wie Ethoxy und geradkettiges oder verzweigtes Propyloxy, Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy und Dodecyloxy, besonders geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₁₀-Alkoxy wie Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, n-Pentyloxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, n-Hexyloxy, 1-Methylpentyloxy, 2-Methylpentyloxy, 3-Methylpentyloxy, 4-Methylpentyloxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy, 1-Ethyl-2-methylpropoxy, n-Heptyloxy, 1-Methylhexyloxy, 2-Methylhexyloxy, 3-Methylhexyloxy, 4-Methylhexyloxy, 5-Methylhexyloxy, 1-Ethylpentyloxy, 2-Ethylpentyloxy, 1-Propylbutoxy, Octyloxy, 1-Methylheptyloxy, 2-Methylheptyloxy, 1-Ethylhexyloxy, 2-Ethylhexyloxy, 1-Propylpentyloxy, 2-Propylpentyloxy, Nonyloxy, 1-Methyloctyloxy, 2-Methyloctyloxy, 1-Ethylheptyloxy, 2-Ethylheptyloxy, 1-Propylhexyloxy, 2-Propylhexyloxy, Decyloxy, 1-Methylnonyloxy, 2-Methylnonyloxy, 1-Ethylloctyloxy, 2-Ethylloctyloxy, 1-Propylheptyloxy und 2-Propylheptyloxy, insbesondere Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butyloxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, Pentyloxy, Hexyloxy und 2-Ethylhexyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise Halogenalkoxy wie Chlormethyloxy, Dichlormethyloxy, Trichlormethyloxy, Fluormethyloxy, Difluormethyloxy, Trifluormethyloxy, Chlorfluormethyloxy, Dichlorfluormethyloxy, Chlordifluormethyloxy, 1-Fluorethyloxy, 2-Fluorethyloxy, 2,2-Difluorethyloxy, 2,2,2-Trifluorethyloxy, 2-Chlor-2-fluorethyloxy, 2-Chlor-2,2-difluorethyloxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethyloxy, 2,2,2-Trichlorethyloxy und Pentafluorethyloxy;

C₃-C₁₂-Alkenyl wie geradkettiges oder verzweigtes Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Undecenyl und Dodecenyl, besonders geradkettiges oder verzweigtes C₃-C₁₀-Alkenyl wie 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-2-hexenyl, 2-Methyl-2-he-

xenyl, 1-Methyl-3-hexenyl, 2-Methyl-3-hexenyl, 1-Ethyl-2-pentenyl, 2-Ethyl-2-pentenyl, 1-Ethyl-3-pentenyl, 2-Ethyl-3-pentenyl, 1-Methyl-2-heptenyl, 2-Methyl-2-heptenyl, 1-Methyl-3-heptenyl, 2-Methyl-3-heptenyl, 1-Ethyl-2-hexenyl, 2-Ethyl-2-hexenyl, 1-Ethyl-3-hexenyl, 2-Ethyl-3-hexenyl, 1-Methyl-2-octenyl, 2-Methyl-2-octenyl, 1-Methyl-3-octenyl, 2-Methyl-3-octenyl, 1-Ethyl-2-heptenyl, 2-Ethyl-2-heptenyl, 1-Ethyl-3-heptenyl, 2-Ethyl-3-heptenyl, 1-Ethyl-2-octenyl, 2-Ethyl-2-octenyl, 1-Ethyl-3-octenyl und 2-Ethyl-3-octenyl, insbesondere 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-(1-Methylethyl)-2-butenyl, 1-Butyl-2-butenyl, 1-Methyl-2-pentenyl und 1,4-Dimethyl-2-pentenyl; wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, insbesondere 3-Chlor-2-propenyl und 2,3-Dichlor-2-propenyl;

C₃-C₁₂-Alkenyloxy wie geradkettiges oder verzweigtes Propenyloxy, Butenyloxy, Pentenyloxy, Hexenyloxy, Heptenyloxy, Octenyloxy, Nonenyloxy, Decenyloxy, Undecenyloxy und Dodecenyloxy, besonders gradkettiges oder verzweigtes C₃-C₁₀-Alkenyloxy wie 2-Propenyloxy, 2-Butenyloxy, 3-Butenyloxy, 1-Methyl-2-propenyloxy, 2-Methyl-2-propenyloxy, 2-Pentenyloxy, 3-Pentenyloxy, 4-Pentenyloxy, 1-Methyl-2-butenyloxy, 2-Methyl-2-butenyloxy, 3-Methyl-2-butenyloxy, 1-Methyl-3-butenyloxy, 2-Methyl-3-butenyloxy, 3-Methyl-3-butenyloxy, 1,1-Dimethyl-2-propenyloxy, 1,2-Dimethyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-2-propenyloxy, 2-Hexenyloxy, 3-Hexenyloxy, 4-Hexenyloxy, 5-Hexenyloxy, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyloxy, 1,1-Dimethyl-3-butenyloxy, 1,2-Dimethyl-2-butenyloxy, 1,2-Dimethyl-3-butenyloxy, 1,3-Dimethyl-2-butenyloxy, 1,3-Dimethyl-3-butenyloxy, 2,2-Dimethyl-3-butenyloxy, 2,3-Dimethyl-2-butenyloxy, 2,3-Dimethyl-3-butenyloxy, 1-Ethyl-2-butenyloxy, 1-Ethyl-3-butenyloxy, 2-Ethyl-2-butenyloxy, 2-Ethyl-3-butenyloxy, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyloxy, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-2-hexenyloxy, 2-Methyl-2-hexenyloxy, 1-Methyl-3-hexenyloxy, 2-Methyl-3-hexenyloxy, 1-Ethyl-2-pentenyl, 2-Ethyl-2-pentenyl, 1-Ethyl-3-pentenyl, 2-Ethyl-3-pentenyl, 1-Methyl-2-heptenyloxy, 2-Methyl-2-heptenyloxy, 1-Methyl-3-heptenyloxy, 2-Methyl-3-heptenyloxy, 1-Ethyl-2-hexenyloxy, 2-Ethyl-2-hexenyloxy, 1-Ethyl-3-hexenyloxy, 2-Ethyl-3-hexenyloxy, 1-Methyl-2-octenyloxy, 2-Methyl-2-octenyloxy, 1-Methyl-3-octenyloxy, 2-Methyl-3-octenyloxy, 1-Ethyl-2-heptenyloxy, 2-Ethyl-2-heptenyloxy, 1-Ethyl-3-heptenyloxy, 2-Ethyl-3-heptenyloxy, 1-Ethyl-2-octenyloxy, 2-Ethyl-2-octenyloxy, 1-Ethyl-3-octenyloxy und 2-Ethyl-3-octenyloxy, insbesondere 2-Propenyloxy, 1-Methyl-2-propenyloxy, 2-Methyl-2-propenyloxy, 2-Pentenyloxy, 3-Pentenyloxy, 1-Methyl-2-butenyloxy und 1-Methyl-2-pentenyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, insbesondere 3-Chlor-2-propenyloxy, 2,3-Dichlor-2-propenyloxy und 2,3,3-Trichlor-2-propenyloxy;

C₃-C₆-Alkynyl wie 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentynyl, 3-Pentynyl, 4-Pentynyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Alkynyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentynyl, 1-Methyl-3-pentynyl, 1-Methyl-4-pentynyl, 2-Methyl-3-pentynyl, 2-Methyl-4-pentynyl, 3-Methyl-4-pentynyl, 4-Methyl-2-pentynyl, 1,2-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl, insbesondere 2-Propinyl, 2-Butinyl und 3-Butinyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können,

d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise 3-Chlor-2-propinyl, 3-Chlor-2-butylyl und 4-Chlor-3-butylyl;

C₃-C₆-Alkinyloxy wie 2-Propinyloxy, 2-Butinyloxy, 3-Butinyloxy, 1-Methyl-2-propinyloxy, 2-Pentinyloxy, 3-Pentinyloxy, 3-Pentinyloxy, 4-Pentinyloxy, 1-Methyl-3-butyloxy, 2-Methyl-3-butyloxy, 1-Methyl-2-butyloxy, 1,1-Dimethyl-2-propinyloxy, 1-Ethyl-2-propinyloxy, 2-Hexinyloxy, 3-Hexinyloxy, 4-Alkinyloxy, 5-Hexinyloxy, 1-Methyl-2-pentinyloxy, 1-Methyl-3-pentinyloxy, 1-Methyl-4-pentinyloxy, 2-Methyl-3-pentinyloxy, 2-Methyl-4-pentinyloxy, 3-Methyl-4-pentinyloxy, 4-Methyl-3-pentinyloxy, 1,1-Dimethyl-2-butyloxy, 1,1-Dimethyl-3-butyloxy, 1,2-Dimethyl-3-butyloxy, 2,2-Dimethyl-3-butyloxy, 1-Ethyl-2-butyloxy, 1-Ethyl-3-butyloxy, 2-Ethyl-3-butyloxy und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyloxy, vorzugsweise 2-Propinyloxy, 2-Butinyloxy, 1-Methyl-2-propinyloxy und 1-Methyl-2-butyloxy, 2-Propinyloxy, 2-Butinyloxy, 3-Butinyloxy und 1-Methyl-2-propinyloxy; wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise 3-Chlor-2-propinyloxy, 3-Chlor-2-butyloxy und 4-Chlor-3-butyloxy;

C₃-C₇-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl, wobei diese Ringe ein bis 3 C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

C₄-C₇-Cycloalkenyl wie Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl und Cycloheptenyl, wobei diese Ringe ein bis 3 C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

C₃-C₇-Cycloalkyloxy wie Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy und Cycloheptyloxy, wobei diese Ringe ein bis 3 C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

oder C₄-C₇-Cycloalkenyloxy wie 1-Cyclobutenyloxy, 2-Cyclobutenyloxy, 1-Cyclopentenyl, 2-Cyclopentenyl, 3-Cyclopentenyl, 1-Cyclohexenyloxy, 2-Cyclohexenyloxy, 3-Cyclohexenyloxy, 1-Cycloheptenyloxy, 2-Cycloheptenyloxy, 3-Cycloheptenyloxy und 4-Cycloheptenyloxy, wobei diese Ringe ein bis 3 C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

Phenyl, welches ein bis fünf Halogenatome wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann:

C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend genannt;

C₁-C₄-Halogenalkyl wie vorstehend genannt;

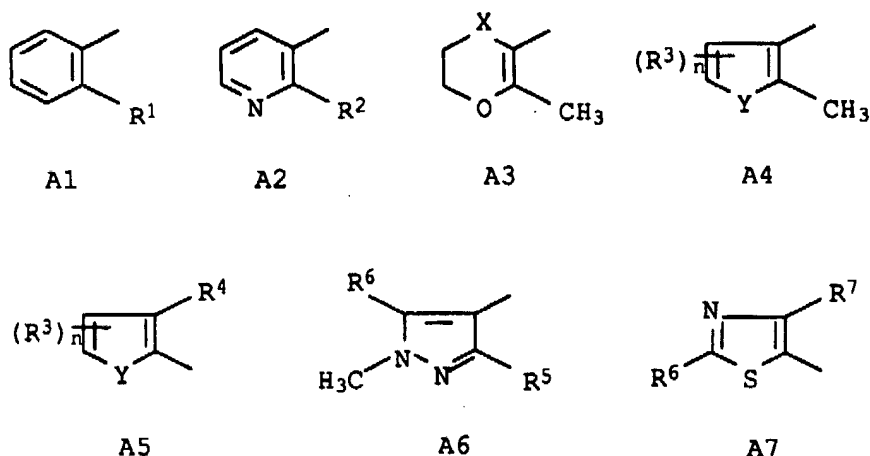
C₁-C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt;

C₁-C₄-Halogenalkoxy wie vorstehend genannt;

C₁-C₄-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio und 1,1-Dimethylethylthio;

oder C₁-C₄-Halogenalkylthio, besonders C₁-C₂-Halogenalkylthio wie Chlormethylthio, Dichlormethylthio, Trichlormethylthio, Fluormethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlorfluormethylthio, Dichlorfluormethylthio, Chlordifluormethylthio, 1-Fluorethylthio, 2-Fluorethylthio, 2,2-Difluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, 2-Chlor-2-fluorethylthio, 2-Chlor-2,2-difluorethylthio, 2,2-Dichlor-2-fluorethylthio, 2,2,2-Trichlorethylthio und Pentafluorethylthio;

steht für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7:



in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

X -CH₂-, -S-, -SO- oder -SO₂-;

Y -O- oder -S-;

R¹, R², R⁴, R₅ und R⁷ unabhängig voneinander Halogen wie Fluor, Chlor und Brom, C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend genannt, oder C₁-C₄-Halogenalkyl wie vorstehend genannt;

R³ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen wie Fluor, Chlor und Brom oder C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend genannt;

n 1 oder 2, wobei die Reste R³ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt.

Im Hinblick auf die biologische Wirkung besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, in denen R die vorstehend gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7 steht, wobei X und Y die vorstehend gegebene Bedeutung und die Substituenten für die folgenden Reste stehen:

R¹ Halogen wie Fluor, Chlor und Brom Methyl oder C₁-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl und Chlordifluormethyl;

R² Halogen wie Fluor, Chlor und Brom oder C₁-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl und Chlordifluormethyl;

R³ Wasserstoff oder Methyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R³ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt;

R⁴ Halogen wie Fluor, Chlor und Brom oder Methyl;

R⁵ Methyl oder C₁-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl und Chlordifluormethyl;

R⁶ Wasserstoff, Halogen wie Fluor, Chlor und Brom oder Methyl;

R⁷ Halogen wie Fluor, Chlor und Brom Methyl oder C₁-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl und Chlordifluormethyl.

Insbesondere sind solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen der R die vorstehend gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7 steht, wobei X und Y die vorstehend gegebene Bedeutung und die Substituenten für die folgenden Gruppen stehen:

R¹ Chlor, Brom, Jod, Methyl oder Trifluormethyl;

R² Chlor oder Trifluormethyl;

R³ Wasserstoff oder Methyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R³ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt;

R⁴ Chlor oder Methyl;

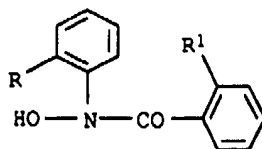
R⁵ Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl;

R⁶ Wasserstoff, Chlor oder Methyl;

R⁷ Chlor, Methyl oder Trifluormethyl.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind in den folgenden Tabellen A bis G zusammengestellt.

Tabelle A



I.1

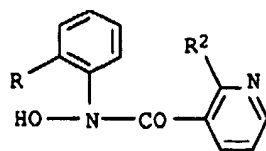
R¹	R
CF₃	i-C₃H₇
CF₃	n-C₃H₇
CF₃	n-C₄H₉
CF₃	sec.-C₄H₉
CF₃	i-C₄H₉
CF₃	tert.-C₄H₉
CF₃	n-C₅H₁₁
CF₃	sec-C₅H₁₁
CF₃	n-C₆H₁₃
CF₃	n-C₇H₁₅
CF₃	sec.-C₇H₁₅
CF₃	1-Methylvinyl
CF₃	2-Methylvinyl
CF₃	Allyl
CF₃	2-Methylallyl
CF₃	2-Ethylallyl
CF₃	1-Methylallyl
CF₃	1-Ethylallyl
CF₃	1-Methyl-2-butenyl
CF₃	1-Ethyl-2-butenyl
CF₃	1-Isopropyl-2-butenyl
CF₃	1-n-Butyl-2-butenyl
CF₃	1-Methyl-2-pentenyl
CF₃	1,4-Dimethyl-2-pentenyl
CF₃	Propargyl
CF₃	2-Butinyl
CF₃	3-Butinyl
CF₃	Ethoxy
CF₃	Propoxy
CF₃	1-Methylethoxy
CF₃	n-Butoxy

R ¹	R
CF ₃	1-Methylpropoxy
CF ₃	2-Methylpropoxy
CF ₃	1,1-Dimethylethoxy
CF ₃	n-Pentyloxy
CF ₃	n-Hexyloxy
CF ₃	2-Ethylhexyloxy
CF ₃	2-Propenyloxy
CF ₃	2-Butenyloxy
CF ₃	2-Methyl-2-propenyloxy
CF ₃	2-Pentenyloxy
CF ₃	3-Pentenyloxy
CF ₃	3-Chlor-2-propenyloxy
CF ₃	2,3-Dichlor-2-propenyloxy
CF ₃	2,3,3-Trichlor-propenyloxy
CF ₃	2-Propinyloxy
CF ₃	2-Butinyl-oxy
CF ₃	3-Butinyl-oxy
CF ₃	1-Methyl-2-propinyloxy
CF ₃	Cyclopropyl
CF ₃	Cyclobutyl
CF ₃	Cyclopentyl
CF ₃	Cyclohexyl
CF ₃	2-Cyclopentenyl
CF ₃	1-Cyclopentenyl
CF ₃	2-Cyclohexenyl
CF ₃	1-Cyclohexenyl
CF ₃	Cyclopentyloxy
CF ₃	Cyclohexyloxy
CF ₃	2-Cyclopentenyloxy
CF ₃	2-Cyclohexenyloxy
CF ₃	Phenyl
Cl	i-C ₃ H ₇
Cl	n-C ₃ H ₇
Cl	n-C ₄ H ₉
Cl	sec.-C ₄ H ₉
Cl	i-C ₄ H ₉
Cl	tert.-C ₄ H ₉
Cl	n-C ₅ H ₁₁

R ¹	R
Cl	sec.-C ₅ H ₁₁
Cl	n-C ₆ H ₁₃
Cl	n-C ₇ H ₁₅
Cl	sec.-C ₇ H ₁₅
Cl	1-Methylvinyl
Cl	2-Methylvinyl
Cl	Allyl
Cl	2-Methylvinyl
Cl	2-Ethylallyl
Cl	1-Methylallyl
Cl	1-Ethylallyl
Cl	1-Methyl-2-butenyl
Cl	1-Ethyl-2-butenyl
Cl	1-Isopropyl-2-butenyl
Cl	1-n-Butyl-2-butenyl
Cl	Methyl-2-pentenyl
Cl	1,4-Dimethyl-2-pentenyl
Cl	Propargyl
Cl	2-Butinyl
Cl	3-Butinyl
Cl	Ethoxy
Cl	Propoxy
Cl	1-Methylethoxy
Cl	n-Butoxy
Cl	1-Methylpropoxy
Cl	2-Methylpropoxy
Cl	1,1-Dimethylethoxy
Cl	n-Pentyloxy
Cl	n-Hexyloxy
Cl	2-Ethylhexyloxy
Cl	2-Propenyloxy
Cl	2-Butenyloxy
Cl	2-Methyl-2-propenyloxy
Cl	2-Pentenyl
Cl	3-Pentenyl
Cl	3-Chlor-2-propenyloxy
Cl	2,3-Dichlor-2-propenyloxy
Cl	2,3,3-Trichlor-propenyloxy

R ¹	R
Cl	2-Propinyloxy
Cl	2-Butinyl-oxy
Cl	3-Butinyl-oxy
Cl	1-Methyl-2-propinyloxy
Cl	Cyclopropyl
Cl	Cyclobutyl
Cl	Cyclopentyl
Cl	Cyclohexyl
Cl	2-Cyclopentenyl
Cl	1-Cyclopentenyl
Cl	2-Cyclohexenyl
Cl	1-Cyclohexenyl
Cl	Cyclopentyloxy
Cl	Cyclohexyloxy
Cl	2-Cyclopentenyl-oxy
Cl	2-Cyclohexenyl-oxy
Cl	Phenyl

Tabelle B



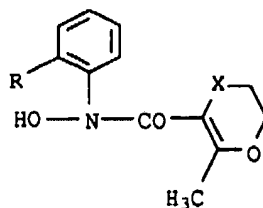
I.2

R ²	R
Cl	i-C ₃ H ₇
Cl	n-C ₃ H ₇
Cl	n-C ₄ H ₉
Cl	sec.-C ₄ H ₉
Cl	i-C ₄ H ₉
Cl	tert.-C ₄ H ₉
Cl	n-C ₅ H ₁₁
Cl	sec.-C ₅ H ₁₁
Cl	n-C ₆ H ₁₃
Cl	n-C ₇ H ₁₅
Cl	sec.-C ₇ H ₁₅
Cl	1-Methylvinyl
Cl	2-Methylvinyl
Cl	Allyl
Cl	2-Methylallyl
Cl	2-Ethylallyl
Cl	1-Methylallyl
Cl	1-Ethylallyl
Cl	1-Methyl-2-butenyl
Cl	1-Ethyl-2-butenyl
Cl	1-Isopropyl-2-butenyl
Cl	1-n-Butyl-2-butenyl
Cl	1-Methyl-2-pentenyl
Cl	1,4-Dimethyl-2-pentenyl
Cl	Propargyl
Cl	2-Butinyl
Cl	3-Butinyl
Cl	Ethoxy
Cl	Propoxy
Cl	1-Methylethoxy
Cl	n-Butoxy

R ²	R
C1	1-Methylpropoxy
C1	2-Methylpropoxy
C1	1,1-Dimethylethoxy
C1	n-Pentyloxy
C1	n-Hexyloxy
C1	2-Ethylhexyloxy
C1	2-Propenyloxy
C1	2-Butenyloxy
C1	2-Methyl-2-propenyloxy
C1	2-Pentenyloxy
C1	3-Pentenyloxy
C1	3-Chlor-2-propenyloxy
C1	2,3-Dichlor-2-propenyloxy
C1	2,3,3-Trichlor-propenyloxy
C1	2-Propinyloxy
C1	2-Butinyl-oxy
C1	3-Butinyl-oxy
C1	1-Methyl-2-propinyloxy
C1	Cyclopropyl
C1	Cyclobutyl
C1	Cyclopentyl
C1	Cyclohexyl
C1	2-Cyclopentenyl
C1	1-Cyclopentenyl
C1	2-Cyclohexenyl
C1	1-Cyclohexenyl
C1	Cyclopentyloxy
C1	Cyclohexyloxy
C1	2-Cyclopentenyloxy
C1	2-Cyclohexenyloxy
C1	i-C ₃ H ₇
C1	n-C ₃ H ₇
C1	n-C ₄ H ₉
C1	sec.-C ₄ H ₉
C1	i-C ₄ H ₉
C1	tert.-C ₄ H ₉
C1	n-C ₅ H ₁₁
C1	sec.-C ₅ H ₁₁

R ²	R
Cl	n-C ₆ H ₁₃
Cl	n-C ₇ H ₁₅
Cl	sec.-C ₇ H ₁₅
Cl	Ethoxy
Cl	Propoxy
Cl	1-Methylethoxy
Cl	n-Butoxy
Cl	1-Methylpropoxy
Cl	2-Methylpropoxy
Cl	1,1-Dimethylethoxy
Cl	n-Pentyloxy
Cl	n-Hexyloxy
Cl	Cyclopentyl
Cl	Phenyl

Tabelle C



I.3

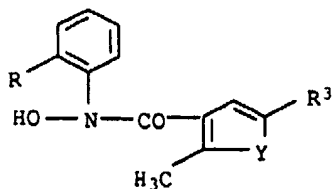
X	R
CH ₂	i-C ₃ H ₇
CH ₂	n-C ₃ H ₇
CH ₂	n-C ₄ H ₉
CH ₂	sec.-C ₄ H ₉
CH ₂	i-C ₄ H ₉
CH ₂	tert.-C ₄ H ₉
CH ₂	n-C ₅ H ₁₁
CH ₂	sec.-C ₅ H ₁₁
CH ₂	n-C ₆ H ₁₃
CH ₂	n-C ₇ H ₁₅
CH ₂	sec.-C ₇ H ₁₅
CH ₂	1-Methylvinyl
CH ₂	2-Methylvinyl
CH ₂	Allyl
CH ₂	2-Methylallyl
CH ₂	2-Ethylallyl
CH ₂	1-Methylallyl
CH ₂	1-Ethylallyl
CH ₂	1-Methyl-2-butenyl
CH ₂	1-Ethyl-2-butenyl
CH ₂	1-Isopropyl-2-butenyl
CH ₂	1-n-Butyl-2-butenyl
CH ₂	1-Methyl-2-pentenyl
CH ₂	1,4-Dimethyl-2-pentenyl
CH ₂	Propargyl
CH ₂	2-Butinyl
CH ₂	3-Butinyl
CH ₂	Ethoxy
CH ₂	Propoxy

X	R
CH ₂	1-Methylethoxy
CH ₂	n-Butoxy
CH ₂	1-Methylpropoxy
CH ₂	2-Methylpropoxy
CH ₂	1,1-Dimethylethoxy
CH ₂	n-Pentyloxy
CH ₂	n-Hexyloxy
CH ₂	2-Ethylhexyloxy
CH ₂	2-Propenyloxy
CH ₂	2-Butenyloxy
CH ₂	2-Methyl-2-propenyloxy
CH ₂	2-Pentenyloxy
CH ₂	3-Pentenyloxy
CH ₂	3-Chlor-2-propenyloxy
CH ₂	2,3-Dichlor-2-propenyloxy
CH ₂	2,3,3-Trichlor-propenyloxy
CH ₂	2-Propinyloxy
CH ₂	2-Butinyl-oxy
CH ₂	3-Butinyl-oxy
CH ₂	1-Methyl-2-propinyloxy
CH ₂	Cyclopropyl
CH ₂	Cyclobutyl
CH ₂	Cyclopentyl
CH ₂	Cyclohexyl
CH ₂	2-Cyclopentenyl
CH ₂	1-Cyclopentenyl
CH ₂	2-Cyclohexenyl
CH ₂	1-Cyclohexenyl
CH ₂	Cyclopentyloxy
CH ₂	Cyclohexyloxy
CH ₂	2-Cyclopentenyl-oxy
CH ₂	2-Cyclohexenyl-oxy
S	i-C ₃ H ₇
S	n-C ₃ H ₇
S	n-C ₄ H ₉
S	sec.-C ₄ H ₉
S	i-C ₄ H ₉
S	tert.-C ₄ H ₉

EP 0 591 699 A1

X	R
S	n-C ₅ H ₁₁
S	sec.-C ₅ H ₁₁
S	n-C ₆ H ₁₃
S	n-C ₇ H ₁₅
S	sec.-C ₇ H ₁₅
S	Ethoxy
S	Propoxy
S	1-Methylethoxy
S	n-Butoxy
S	1-Methylpropoxy
S	2-Methylpropoxy
S	1,1-Dimethylethoxy
S	n-Pentyloxy
S	n-Hexyloxy
S	Cyclopentyl
S	Phenyl

Tabelle D



R ³	R	Y
H	i-C ₃ H ₇	O
H	n-C ₃ H ₇	O
H	n-C ₄ H ₉	O
H	sec.-C ₄ H ₉	O
H	i-C ₄ H ₉	O
H	tert.-C ₄ H ₉	O
H	n-C ₅ H ₁₁	O
H	sec.-C ₅ H ₁₁	O
H	n-C ₆ H ₁₃	O
H	n-C ₇ H ₁₅	O
H	sec.-C ₇ H ₁₅	O
H	Ethoxy	O
H	Propoxy	O
H	1-Methylethoxy	O
H	n-Butoxy	O
H	1-Methylpropoxy	O
H	2-Methylpropoxy	O
H	1,1-Dimethylethoxy	O
H	n-Pentyloxy	O
H	n-Hexyloxy	O
H	Cyclopentyl	O
H	Cyclohexyl	O
H	2-Cyclopentenyl	O
H	1-Cyclopentenyl	O
H	2-Cyclohexenyl	O
H	1-Cyclohexenyl	O
H	Cyclopentyloxy	O
H	Cyclohexyloxy	O
H	2-Cyclopentenylloxy	O

	R ³	R	Y
5	H	2-Cyclohexenyloxy	O
	CH ₃	i-C ₃ H ₇	O
	CH ₃	n-C ₃ H ₇	O
	CH ₃	n-C ₄ H ₉	O
10	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	O
	CH ₃	i-C ₄ H ₉	O
	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	O
15	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	O
	CH ₃	sec.-C ₅ H ₁₁	O
	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	O
	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	O
20	CH ₃	sec.-C ₇ H ₁₅	O
	CH ₃	Ethoxy	O
	CH ₃	Propoxy	O
25	CH ₃	1-Methylethoxy	O
	CH ₃	n-Butoxy	O
	CH ₃	1-Methylpropoxy	O
	CH ₃	2-Methylpropoxy	O
30	CH ₃	1,1-Dimethylethoxy	O
	CH ₃	n-Pentyloxy	O
	CH ₃	n-Hexyloxy	O
35	CH ₃	Cyclopentyl	O
	CH ₃	Phenyl	O

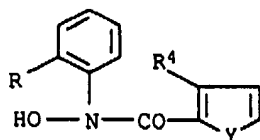
40

45

50

55

Tabelle E

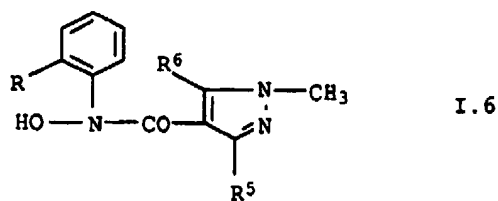


I.5

R ⁴	R	Y
CH ₃	i-C ₃ H ₇	O
CH ₃	n-C ₃ H ₇	O
CH ₃	n-C ₄ H ₉	O
CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	O
CH ₃	i-C ₄ H ₉	O
CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	O
CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	O
CH ₃	sec.-C ₅ H ₁₁	O
CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	O
CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	O
CH ₃	sec.-C ₇ H ₁₅	O
CH ₃	Ethoxy	O
CH ₃	Propoxy	O
CH ₃	1-Methylethoxy	O
CH ₃	n-Butoxy	O
CH ₃	1-Methylpropoxy	O
CH ₃	2-Methylpropoxy	O
CH ₃	1,1-Dimethylethoxy	O
CH ₃	n-Pentyloxy	O
CH ₃	n-Hexyloxy	O
CH ₃	Cyclopentyl	O
CH ₃	Cyclopentenyl	O
CH ₃	i-C ₃ H ₇	S
CH ₃	n-C ₃ H ₇	S
CH ₃	n-C ₄ H ₉	S
CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	S
CH ₃	i-C ₄ H ₉	S
CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	S
CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	S
CH ₃	sec.-C ₅ H ₁₁	S
CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	S

R ⁴	R	Y
CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	S
CH ₃	sec.-C ₇ H ₁₅	S
CH ₃	Ethoxy	S
CH ₃	Propoxy	S
CH ₃	1-Methylethoxy	S
CH ₃	n-Butoxy	S
CH ₃	1-Methylpropoxy	S
CH ₃	2-Methylpropoxy	S
CH ₃	1,1-Dimethylethoxy	S
CH ₃	n-Pentyloxy	S
CH ₃	n-Hexyloxy	S
CH ₃	Cyclopentyl	S
CH ₃	Cyclopentenyl	S

Tabelle F



15

20

25

30

35

40

45

50

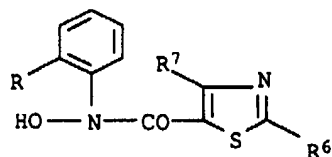
55

R ⁵	R ⁶	R
CH ₃	H	i-C ₃ H ₇
CH ₃	H	n-C ₃ H ₇
CH ₃	H	n-C ₄ H ₉
CH ₃	H	sec.-C ₄ H ₉
CH ₃	H	i-C ₄ H ₉
CH ₃	H	tert.-C ₄ H ₉
CH ₃	H	n-C ₅ H ₁₁
CH ₃	H	sec.-C ₅ H ₁₁
CH ₃	H	n-C ₆ H ₁₃
CH ₃	H	n-C ₇ H ₁₅
CH ₃	H	sec.-C ₇ H ₁₅
CH ₃	H	1-Methylvinyl
CH ₃	H	2-Methylvinyl
CH ₃	H	Allyl
CH ₃	H	2-Methylallyl
CH ₃	H	2-Ethylallyl
CH ₃	H	1-Methylallyl
CH ₃	H	1-Ethylallyl
CH ₃	H	1-Methyl-2-butenyl
CH ₃	H	1-Ethyl-2-butenyl
CH ₃	H	1-Isopropyl-2-butenyl
CH ₃	H	1-n-Butyl-2-butenyl
CH ₃	H	1-Methyl-2-pentenyl
CH ₃	H	1,4-Dimethyl-2-pentenyl
CH ₃	H	Propargyl
CH ₃	H	2-Butinyl
CH ₃	H	3-Butinyl
CH ₃	H	Ethoxy
CH ₃	H	Propoxy

	R ⁵	R ⁶	R
5	CH ₃	H	1-Methylethoxy
	CH ₃	H	n-Butoxy
	CH ₃	H	1-Methylpropoxy
	CH ₃	H	2-Methylpropoxy
10	CH ₃	H	1,1-Dimethylethoxy
	CH ₃	H	n-Pentyloxy
	CH ₃	H	n-Hexyloxy
	CH ₃	H	2-Ethylhexyloxy
15	CH ₃	H	2-Propenyloxy
	CH ₃	H	2-Butenyloxy
	CH ₃	H	2-Methyl-2-propenyloxy
	CH ₃	H	2-Pentenyloxy
20	CH ₃	H	3-Pentenyloxy
	CH ₃	H	3-Chlor-2-propenyloxy
	CH ₃	H	2,3-Dichlor-2-propenyloxy
	CH ₃	H	2,3,3-Trichlor-propenyloxy
25	CH ₃	H	2-Propinyloxy
	CH ₃	H	2-Butinyl-oxy
	CH ₃	H	3-Butinyl-oxy
	CH ₃	H	1-Methyl-2-propinyloxy
30	CH ₃	H	Cyclopropyl
	CH ₃	H	Cyclobutyl
	CH ₃	H	Cyclopentyl
	CH ₃	H	Cyclohexyl
35	CH ₃	H	2-Cyclopentenyl
	CH ₃	H	1-Cyclopentenyl
	CH ₃	H	2-Cyclohexenyl
	CH ₃	H	1-Cyclohexenyl
40	CH ₃	H	Cyclopentyloxy
	CH ₃	H	Cyclohexyloxy
	CH ₃	H	2-Cyclopentenyloxy
	CH ₃	H	2-Cyclohexenyloxy
45	CF ₃	H	1-C ₃ H ₇
	CF ₃	H	n-C ₃ H ₇
	CF ₃	H	n-C ₄ H ₉
	CF ₃	H	sec.-C ₄ H ₉
50	CF ₃	H	1-C ₄ H ₉
	CF ₃	H	tert.-C ₄ H ₉

R ⁵	R ⁶	R
CF ₃	H	n-C ₅ H ₁₁
CF ₃	H	sec.-C ₅ H ₁₁
CF ₃	H	n-C ₆ H ₁₃
CF ₃	H	n-C ₇ H ₁₅
CF ₃	H	sec.-C ₇ H ₁₅
CF ₃	H	Ethoxy
CF ₃	H	Propoxy
CF ₃	H	1-Methylethoxy
CF ₃	H	n-Butoxy
CF ₃	H	1-Methylpropoxy
CF ₃	H	2-Methylpropoxy
CF ₃	H	1,1-Dimethylethoxy
CF ₃	H	n-Pentyloxy
CF ₃	H	n-Hexyloxy
CF ₃	H	Cyclopentyl
CF ₃	H	Cyclopentenyl
CF ₃	H	Phenyl

Tabelle G



I.7

R ⁷	R ⁶	R
CF ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
CF ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇
CF ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉
CF ₃	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉
CF ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉
CF ₃	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉
CF ₃	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁
CF ₃	CH ₃	sec.-C ₅ H ₁₁
CF ₃	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃
CF ₃	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅
CF ₃	CH ₃	sec.-C ₇ H ₁₅
CF ₃	CH ₃	1-Methylvinyl
CF ₃	CH ₃	2-Methylvinyl
CF ₃	CH ₃	Allyl
CF ₃	CH ₃	2-Methylallyl
CF ₃	CH ₃	2-Ethylallyl
CF ₃	CH ₃	1-Methylallyl
CF ₃	CH ₃	1-Ethylallyl
CF ₃	CH ₃	1-Methyl-2-butenyl
CF ₃	CH ₃	1-Ethyl-2-butenyl
CF ₃	CH ₃	1-Isopropyl-2-butenyl
CF ₃	CH ₃	1-n-Butyl-2-butenyl
CF ₃	CH ₃	1-Methyl-2-pentenyl
CF ₃	CH ₃	1,4-Dimethyl-2-pentenyl
CF ₃	CH ₃	Propargyl
CF ₃	CH ₃	2-Butinyl
CF ₃	CH ₃	3-Butinyl
CF ₃	CH ₃	Ethoxy
CF ₃	CH ₃	Propoxy
CF ₃	CH ₃	1-Methylethoxy

	R ⁷	R ⁶	R
	CF ₃	CH ₃	n-Butoxy
5	CF ₃	CH ₃	1-Methylpropoxy
	CF ₃	CH ₃	2-Methylpropoxy
	CF ₃	CH ₃	1,1-Dimethylethoxy
	CF ₃	CH ₃	n-Pentyloxy
10	CF ₃	CH ₃	n-Hexyloxy
	CF ₃	CH ₃	2-Ethylhexyloxy
	CF ₃	CH ₃	2-Propenyloxy
	CF ₃	CH ₃	2-Butenyloxy
15	CF ₃	CH ₃	2-Methyl-2-propenyloxy
	CF ₃	CH ₃	2-Pentenyloxy
	CF ₃	CH ₃	3-Pentenyloxy
	CF ₃	CH ₃	3-Chlor-2-propenyloxy
20	CF ₃	CH ₃	2,3-Dichlor-2-propenyloxy
	CF ₃	CH ₃	2,3,3-Trichlor-propenyloxy
	CF ₃	CH ₃	2-Propinyloxy
	CF ₃	CH ₃	2-Butinyl-oxy
25	CF ₃	CH ₃	3-Butinyl-oxy
	CF ₃	CH ₃	1-Methyl-2-propinyloxy
	CF ₃	CH ₃	Cyclopropyl
	CF ₃	CH ₃	Cyclobutyl
30	CF ₃	CH ₃	Cyclopentyl
	CF ₃	CH ₃	Cyclohexyl
	CF ₃	CH ₃	2-Cyclopentenyl
	CF ₃	CH ₃	1-Cyclopentenyl
35	CF ₃	CH ₃	2-Cyclohexenyl
	CF ₃	CH ₃	1-Cyclohexenyl
	CF ₃	CH ₃	Cyclopentyloxy
	CF ₃	CH ₃	Cyclohexyloxy
40	CF ₃	CH ₃	2-Cyclopentenyl-oxy
	CF ₃	CH ₃	2-Cyclohexenyl-oxy
	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇
45	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉
	CH ₃	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉
	CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉
	CH ₃	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉
50	CH ₃	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁

	R ⁷	R ⁶	R
5	CH ₃	CH ₃	sec.-C ₅ H ₁₁
	CH ₃	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃
	CH ₃	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅
	CH ₃	CH ₃	sec.-C ₇ H ₁₅
10	CH ₃	CH ₃	Ethoxy
	CH ₃	CH ₃	Propoxy
	CH ₃	CH ₃	1-Methylethoxy
	CH ₃	CH ₃	n-Butoxy
15	CH ₃	CH ₃	1-Methylpropoxy
	CH ₃	CH ₃	2-Methylpropoxy
	CH ₃	CH ₃	1,1-Dimethylethoxy
20	CH ₃	CH ₃	n-Pentyloxy
	CH ₃	CH ₃	n-Hexyloxy
	CH ₃	CH ₃	Cyclopentyl
	CH ₃	CH ₃	Cyclopentenyl
25	CH ₃	CH ₃	Phenyl

Die neuen Wirkstoffe eignen sich besonders zum Schutz von verschiedenen Materialien gegen den Abbau bzw. die Zerstörung durch Bakterien oder Pilze oder gegen den Befall und Bewuchs durch Mikroorganismen. Materialien, die mit den neuen Wirkstoffen konserviert bzw. mikrocid ausgerüstet werden können, sind beispielsweise Leime und Klebstoffe, Stärkelösungen, Wachse-mulsionen, Tonemulsionen, Schlichten, Appreturen, Spinnbäder, Gelatinezubereitungen, Fensterkitt, Fugendichtungsmassen, Kühlschmierstoffe, Bohrröle, Treibstoffe, Kunststoffdispersionen, Dispersionsfarben, Textilien, Leder, Rohhäute und Kosmetika. Weiterhin sind die Verbindungen als Schleimbekämpfungsmittel in der Papierindustrie, in Rückkühlwerken und in Luftbefeuchtungsanlagen geeignet.

Des weiteren eignen sich die Verbindungen I zum Schutz folgender Pflanzenarten vor dem Befall durch Mikroorganismen:

Getreide (z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Sorghum und Verwandte); Rüben (z.B. Zucker- und Futterrüben); Kern-, Stein- und Beerenobst (z.B. Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen, Erdbeeren, Himbeeren und Brombeeren); Hülsenfrüchte (z.B. Bohnen, Linsen, Erbsen, Soja); Ölkulturen (z.B. Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao, Erdnüsse); Gürkengewächse (z.B. Kürbis, Gurken, Melonen); Fasergewächse (z.B. Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute); Citrusfrüchte (z.B. Orangen, Zitronen, Pampelmusen, Mandarinen); Gemüsesorten (z.B. Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlrarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); Lorbeergewächse (z.B. Avocado, Cinnamomum, Kampfer) oder Pflanzen wie Mais, Tabak, Nüsse, Kaffee, Zuckerrohr, Tee, Weintrauben, Hopfen, Bananen- und Naturkautschukgewächse. Pflanzen seien im Rahmen vorliegender Erfindung aber auch alle Arten von sonstigen Grünbewachsungen, seien es Zierpflanzen (Compositen), Grasflächen, Böschungen oder allgemeine niedrige Bodenbedeckungen (cover corps).

Folgende Mikroorganismen lassen sich beispielsweise mit den neuen Verbindungen I bekämpfen: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Citrobacter freundii*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Desulfovibrio desulfuricans*, *Streptovorticillium rubrreticuli*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium expansum*, *Penicillium glaucum*, *Paecilomyces variotii*, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*, *Aspergillus amstelodami*, *Phoma pigmentovora*, *Phoma violacea*, *Aureobasidium pullulans*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Alternaria tenuis*, *Stemphyllium macrosporoides*, *Cladosporium herbarum*, *Cladosporium resinae*, *Candida albicans*, *Trichophyton mentagrophytes*, *Geotrichum candidans*, *Monilia sitophila*, *Scenedesmus quadricauda*, *Chlorella vulgaris*, *Nostoc muscorium*, *Oscillatoria limosa* und *Anabaena constricta*.

Die neuen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der wirksamen Substanzen gewährleisten. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol, Benzol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser, Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle, z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate), Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR/HPLC/GC-Spektrum) eingesetzt.

Als übliche Anwendungskonzentration wählt man - bezogen auf das Gewicht des zu schützenden Materials - 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-% an Wirkstoff; beim Einsatz zur Wasserbehandlung, bei der Erdölförderung, in Bohr- und Schneidölen, Treibstoffen, in Schwimmbädern, Rückkühlwerken, Luftbefeuchtungsanlagen oder in der Papierindustrie sind Wirkstoffmengen von 5 bis 500 ppm ausreichend. Gebrauchsfertige Desinfektionsmittellösungen enthalten z.B. 0,5 bis 10 Gew.-% an Wirkstoff.

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 3 und 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;
- II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 4, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes und 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl. Durch feines Verteilen des Gemisches in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 1, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl. Die Mischung dieser Dispersion mit 100 000 Gewichtsteilen Wasser enthält 0,02 Gew.-% des Wirkstoffes.
- IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 3, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280 °C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl. Die Mischung dieser Dispersion mit 100 000 Gew.-Teilen Wasser enthält 0,02 % des Wirkstoffes;
- V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 2, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält;
- VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 1 und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin. Dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 4, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde. Diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
- VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 2, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
- IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 3, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates und 68 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls;
- X. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 10 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 1, 4 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge, 38 Gew.-Teilen Kieselsäuregel und 38 Gew.-Teilen Kaolin. Durch feines Verteilen der Mischung in 10 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe,

die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

Die Wirkstoffe wirken für sich allein als schaumarme Biozide. Eine bedeutende Steigerung der Wirkung dieser Verbindungen enthaltender biozider Zubereitungen wird erzielt, wenn man ihnen noch Tri-C₆- bis C₁₂-alkylmethylammoniumsalze, vorzugsweise in Mengen von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen der allgemeinen Formel I, zusetzt.

Die Wirkstoffe können auch mit anderen bekannten Mikrobiziden gemischt werden. In vielen Fällen erhält man dabei einen synergistischen Effekt, d.h. die mikrobizide Wirksamkeit der Mischung ist größer als die der (addierten) Wirksamkeiten der Einzelkomponenten.

Die Zumischung der bekannten Mikrobizide zu den neuen Substanzen kann in einem Gewichtsverhältnis von 1:100 bis 100:1 erfolgen.

Solche Wirkstoffe sind beispielsweise:

2-(Thiocyanomethylthio)-benzthiazol

1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(2-propenyl-oxy)-ethyl]-1H-imidazol

2,4,5,6-Tetrachlor-isophthalodinitril

Methylenbisthiocyanat

Tributylzinnoxid, -naphthenat, -benzoat, -salicylat

Mercaptobenzthiazol

1,2-Benzisothiazolon und seine Alkalisalze

Alkaliverbindungen des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazoniumoxids

2-(Methoxy-carbonylamino)-benzimidazol

2-Methyl-3-oxo-5-chlor-thiazolin-3-on

Trihydroxymethyl-nitro-methan

Glutardialdehyd

Chloracetamid

Polyhexamethylenbisguanide

5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on + Magnesiumsalze

3,5-Dimethyltetrahydro-1,3,5-2H-thiadiazin-2-thion

Hexahydrotriazin

N,N-Methylolchloracetamid

2-n-Octyl-4-isothiazol-in-3-on

Oxazolidine

Bisoxazolidine

2,5-Dihydro-2,5-dialkoxy-2,5-dialkylfurane

Diethyl-dodecyl-benzyl-ammoniumchlorid

Dimethyl-octadecyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid

Dimethyl-didecyl-ammoniumchlorid

Dimethyl-didodecyl-ammoniumchlorid

Trimethyl-tetradecylammoniumchlorid

Benzyl-dimethyl-alkyl-(C₁₂-C₁₈)-ammoniumchlorid

Dichlorbenzyl-dimethyl-dodecyl-ammoniumchlorid

Cetylpyridiniumchlorid

Cetylpyridiniumbromid

Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid

Laurylpyridiniumchlorid

Laurylpyridiniumbisulfat

Benzyl-dodecyl-di(beta-oxyethyl)-ammoniumchlorid

Dodecylbenzyl-trimethyl-ammoniumchlorid

n-Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid

(Alkylrest: 40 % C₁₂, 50 % C₁₄, 10 % C₁₆)

Lauryl-dimethyl-ethyl-ammoniummethylsulfat

n-Alkyl-dimethyl-(1-naphthylmethyl)-ammoniumchlorid

(Alkylrest: 98 % C₁₂, 2 % C₁₄)

Cetyldimethylbenzylammoniumchlorid

Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid

Weitere mögliche Mischungspartner sind beispielsweise:

1,3-Dimethylol-5,5-dimethylhydantoin

Dimethylolharnstoff

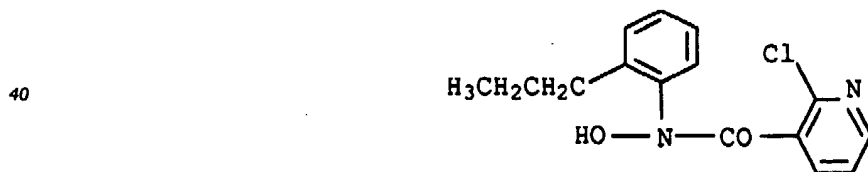
Tetramethylolacetylendiharnstoff

- Dimethylolglyoxalmonourein
 Hexamethylentetramin
 Glyoxal
 Glutardialdehyd
 5 N-Methylol-chloracetamid
 1-(Hydroxymethyl)-5,5-dimethyl-hydantoin
 1,3-Bis-(hydroxymethyl)-5,5-dimethylhydantoin
 Imidazolidinylharnstoff
 1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azonia-adamantan-chlorid
 10 1,3-Bis-(β -ethylhexyl)-5-methyl-5-amino-hexahydropyrimidin
 1,3,5-Tris-(hydroxyethyl)-1,3,5-hexahydrotriazin
 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan
 5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan
 2-Brom-2-nitropropandiol
 15 1,1'-Hexamethylen-bis-[5-(4-chlorphenyl)-biguanid]
 4,4-Diaminodiphenoxypropan
 2-Brom-2-nitro-propan-1,3-diol
 Sorbinsäure und ihre Salze
 p-Hydroxybenzoesäure und ihre Ester und Salze
 20 Zink-2-pyridinethiol-N-oxid
 2-[(Hydroxylmethyl)amino]-ethanol
 Dithio-2,2'-bis(benzmethyl-amid)
 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol
 Thio-bis-(4-chlorphenol)
 25 o-Phenyl-phenol
 Chlormethyl-dijodmethylsulfon
 p-Chlorphenyl-3-jodpropargyl-formal

Synthesebeispiele

- 30 Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I genutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Daten aufgeführt.

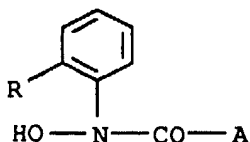
- 35 1. N-hydroxy-N-(2-propylphenyl)-2-chlornicotinsäureamid



- 45 Zu einer Lösung von 15,1 g 2-n-Propylphenylhydroxylamin in 75 ml Ether-Petrolether-Gemisch (2:1) gibt man bei 0 °C 14 ml Wasser und 19,8 g Natriumhydrogencarbonat und tropft anschließend unter intensivem Vermischen 13,6 g 2-Chlornicotinsäurechlorid hinzu. Nach Rühren des Ansatzes bei Raumtemperatur über Nacht wird abgesaugt. Der Rückstand wird 15 Minuten in 10 % Natriumhydrogencarbonatlösung gerührt
 50 abgesaugt, in Essigester gelöst, getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Aus dem Rohprodukt (14,6 g) isoliert man nach Umkristallisieren aus Ethanol 12,5 g 2-Chlornicotinsäure-N-hydroxy-2-n-propylanilid vom Fp: 134-135 °C.

55

Tabelle 1



Bei- spiel Nr.	R	A	physik. Daten
1	CH(CH ₃) ₂	2-Cl-pyridin-3-yl	107-111°C
2	CH ₂ CH ₂ CH ₃	2-Cl-pyridin-3-yl	134-135°C
3	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	2-Cl-pyridin-3-yl	Öl
4	Phenyl	2-Cl-pyridin-3-yl	112-115°C
5	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	2-CH ₃ , 4-CF ₃ -thiazol-4-yl	Öl
6	Phenyl	2-CH ₃ , 4-CF ₃ -thiazol-4-yl	173-175°C
7	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	2,4-(CH ₃) ₂ -thiazol-4-yl	Öl
8	Phenyl	2,4-(CH ₃) ₂ -thiazol-4-yl	58-62°C

Beispiele zur biologischen Wirkung:

Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea

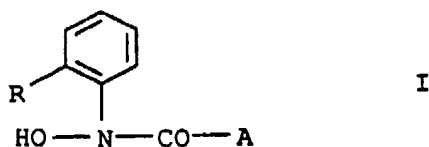
Scheiben von grünen Paprikaschoten wurden mit einer wäßrigen Suspension [80 % Wirkstoff / 20 % Emulgator in der Trockenmasse] des Wirkstoffs tropfnaß gespritzt. Nach dem Abtrocknen des Spritzbelags wurden die Scheiben mit einer Sporensuspension [1,7 · 10⁶ Sporen pro ml; 2 % Biomalz; Wasser] des Pilzes Botrytis cinerea besprüht und anschließend 4 Tage bei 18 °C und hoher Luftfeuchtigkeit aufbewahrt.

Nach dieser Zeit wiesen die nicht mit Wirkstoff vorbehandelten Kontrollen einen Pilzbefall von 90 % auf, während die mit jeweils 500 ppm der Verbindungen Nr. 1 und 2 behandelten Paprika-Scheiben maximal zu 5 % befallen waren.

Bei einer Aufwandmenge von 1000 ppm der Verbindungen Nr. 1 und 2 wiesen die behandelten Paprika-Scheiben keinen Befall mehr auf, während Paprika-Scheiben, die mit 1000 ppm 2-Chlornicotinsäure-2-chloranilid behandelt waren, ebenso wie die unbehandelten Konterollen einen Befall von 90 % aufwiesen.

Patentansprüche

1. N-Hydroxy-N-phenylcarbonsäureamide der Formel I



in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

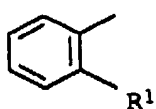
R

C₂-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Alkynyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können;

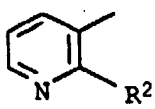
C₃-C₇-Cycloalkyl, C₄-C₇-Cycloalkenyl, C₃-C₇-Cycloalkyloxy oder C₄-C₇-Cycloalkenyloxy, wobei diese Ringe ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen können;

Phenyl, welches ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio;

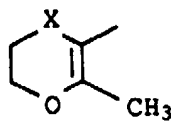
ein cyclischer Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7



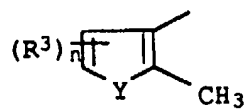
A1



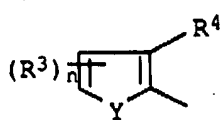
A2



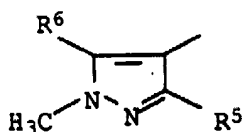
A3



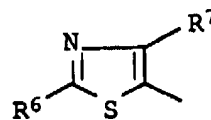
A4



A5



A6



A7

in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

X

-CH₂-, -S-, -SO- oder -SO₂-;

Y

-O- oder -S-;

R¹, R², R⁴, R⁵ und R⁷

Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;

R³ und R⁶

Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl;

n

1 oder 2, wobei die Reste R³ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt.

2. N-Hydroxy-N-phenylcarbonsäureamide der Formel I, gemäß Anspruch 1, in der R die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7 steht, in denen X und Y die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung und die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R¹ Halogen, Methyl oder C₁-Halogenalkyl;

R² Halogen oder C₁-Halogenalkyl;

R³ Wasserstoff oder Methyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R³ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt;

R⁴ Halogen, oder Methyl;

R⁵ Methyl oder C₁-Halogenalkyl;

R⁶ Wasserstoff, Halogen oder Methyl;

R⁷ Halogen, Methyl oder C₁-Halogenalkyl.

3. N-Hydroxy-N-phenylcarbonsäureamide der Formel I, gemäß Anspruch 1, in der R die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7 steht, in denen X und Y die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung und die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R¹ Chlor, Brom, Jod, Methyl oder Trifluormethyl;

R² Chlor oder Trifluormethyl;

R³ Wasserstoff oder Methyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R³ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt;

R⁴ Chlor oder Methyl;

R⁵ Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl;

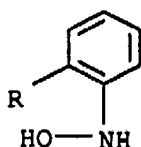
R⁶ Wasserstoff, Chlor oder Methyl;

R⁷ Chlor, Methyl oder Trifluormethyl.

4. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Carbonsäurehalogenid der Formel II



in der Hal für ein Halogenatom steht, in an sich bekannter Weise in Gegenwart einer Base mit einem N-Hydroxyanilin der Formel III



III

umsetzt.

5. Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen, enthaltend eine fungizide Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 und inerte Zusatzstoffe.
6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, ihren Lebensraum und/oder die von Schadpilzen freizuhaltenden Pflanzen oder Materialien mit einer fungizid wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 behandelt.
7. Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 zur Bekämpfung von Schadpilzen.
8. Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 zur Bekämpfung von Botrytis.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 11 4541
Seite 1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-3 541 106 (VELSICOL CHEMICAL CO.) 17. November 1970 * Ansprüche 1-3 *	1-8	C07D213/82 C07D277/56 A01N43/40 A01N43/78
X	US-A-3 646 042 (VELSICOL CHEMICAL CO.) 29. Februar 1972 * Spalte 1, Zeile 62 - Spalte 1, Zeile 64 *	1-4	
D,A	DE-A-2 417 216 (BASF AG) 6. November 1975 * gesamtes Dokument *	1-8	
A	DE-A-1 642 224 (BASF AG) 13. April 1972 * gesamtes Dokument *	1-8	
A	DE-C-1 642 232 (BASF AG) 11. August 1983 * gesamtes Dokument *	1-8	
A	J. CHEM. ENG. DATA Bd. 22, Nr. 1, 1977, Seiten 70 - 71 Y. K. AGRAWAL 'Synthesis of N-Arylhydroxamic Acids' * Tabelle I *	1-8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C07D A01N
A	J. INDIAN CHEM. SOC. Bd. 48, Nr. 8, 1971, Seiten 753 - 756 V.K. GUPTA, S.G. TANDON 'Studies on Hydroxamic Acid. Preparation and Properties of N-Aryl Hydroxamic Acids Derived from Aromatic Carboxylic Acids' * Tabelle I *	1-8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 03 FEBRUAR 1994	Prüfer HERZ C.P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst aus oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 11 4541
Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	ANALYST Bd. 101, Nr. 1242, 1979, Seiten 873 - 875 Y.K. AGRAWAL 'Non-aqueous Titration of Substituted N-o-Tolylbenzohydroxamic Acids' * Tabelle I *	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN	Abschlußdatum der Recherche 03 FEBRUAR 1994	Prüfer HERZ C.P.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : Altes Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ***** A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			